

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
20 mars 2003 (20.03.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/022463 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : B05D 5/08

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/03090

(22) Date de dépôt international :
11 septembre 2002 (11.09.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/11786 12 septembre 2001 (12.09.2001) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : COM-
MISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE [FR/FR];
31/33, rue de la Fédération, F-75752 Paris 15ème (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : ROUP-
PERT, Franck [FR/FR]; Le Village, F-38870 Saint-Pierre
De Bressieux (FR). BUREAU, Christophe [FR/FR]; 24,
rue de la Liberté, F-92150 Suresnes (FR).

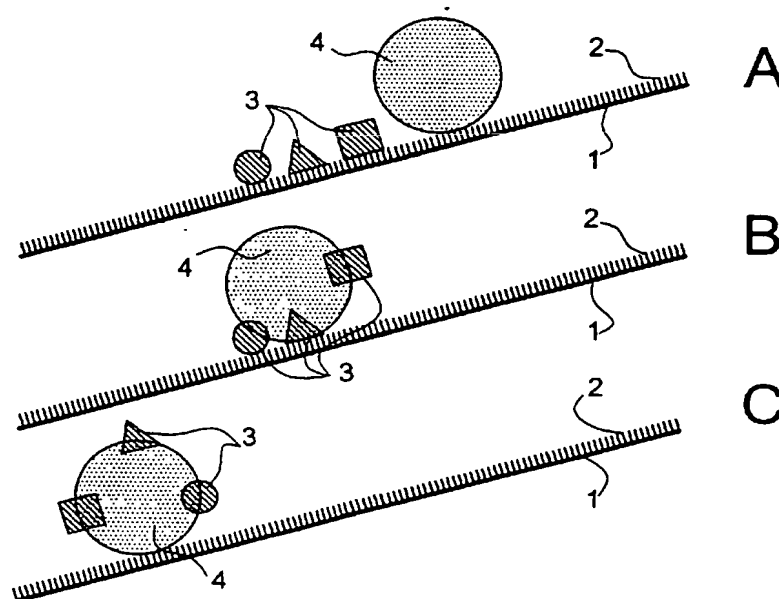
(74) Mandataire : AUDIER, Philippe; Brevatome, 3, rue du
Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: SELF-CLEANING AND/OR ANTIFOULING AND/OR ANTI-CONDENSATION SURFACE

(54) Titre : SURFACE AUTONETTOYANTE ET/OU ANTISALISSURE ET/OU ANTICONDENSATION



(57) Abstract: The invention concerns a self-cleaning and/or antifouling and/or anti-condensation surface, consisting of a surface whereon are mounted and/or grafted small-size elongated protuberances. The invention also concerns a method for preparing such a surface. The invention further concerns objects, parts, devices, installations or elements comprising such a surface.

[Suite sur la page suivante]



WO 03/022463 A1



(84) **États désignés (régional)** : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) **Abrégé** : Surface autonettoyante et/ou antisalissure et/ou anticondensation, constituée par une surface sur laquelle sont rapportées, et/ou greffées, des protubérances longilignes de petite taille. Procédé de préparation de cette surface. Objet, pièce, dispositif, installation ou élément comprenant une telle surface.

SURFACE AUTONETTOYANTE ET/OU ANTISALISSURE
ET/OU ANTICONDENSATION

DESCRIPTION

5

La présente invention concerne une surface autonettoyante et/ou antisalissure et/ou anticondensation, c'est-à-dire une surface sur laquelle les polluants, contaminants et/ou les liquides ne se
10 fixent pas et/ou les polluants, contaminants et/ou les liquides déjà présents sont facilement éliminés.

Le domaine technique de l'invention peut, de manière générale, être considéré comme celui du traitement des surfaces en vue de leur conférer des
15 propriétés autonettoyante et/ou antisalissure et/ou anticondensation pour les conserver et/ou les rendre propre et/ou empêcher la condensation de l'eau ou d'autres liquides sur ces surfaces et/ou en éliminer la buée.

20 Le domaine technique de l'invention peut, en outre, être considéré comme celui des matériaux dits « nano-structurés ».

Dans ce domaine, il a été récemment démontré que des espèces végétales possèdent des propriétés
25 autonettoyantes, hydrofuges (« water-repellent »), déperlantes, et antiadhérentes, intéressantes, voire remarquables. Ainsi, le document de C. NEINHUIS et W. BARTHLOTT « Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces » ;
30 Annuals of Botany 79 : 667 - 677, 1997, étudie-t-il plus de deux cents espèces de plantes dont les feuilles ont

des propriétés hydrofuges et met en évidence les caractéristiques micromorphologiques de la surface de ces feuilles.

En particulier, il a été prouvé que l'on peut
5 aisément, par exemple, faire perler des gouttes de colle cyano-acrylique sur une feuille de lotus, comme les gouttes d'eau perlent sur le nylon, c'est ce que l'on appelle « l'Effet Lotus® ».

La feuille de lotus reste propre et n'accroche
10 jamais la poussière. Il est généralement admis que pour qu'une surface soit propre, elle doit être lisse, le lotus, lui, est précisément la preuve du contraire.

C'est un botaniste allemand de l'Université de Bonn, Wilhelm BARTHLOTT, auteur de l'article cité plus
15 haut, qui, intrigué par cette propriété particulière s'est intéressé à la surface de la feuille de lotus. Il a découvert que des microsphères en recouvrent toute l'étendue, avec la propriété de faire glisser les éléments étrangers sans qu'ils puissent adhérer. Les
20 gouttes d'eau, au lieu de s'étaler comme sur une surface plane, restent rondes et roulent sur ce relief, embarquant au passage les grains de poussière et autres déchets. Ainsi, la feuille de lotus est toujours d'une propreté impeccable.

25 En appliquant cet « effet lotus », BARTHLOTT a notamment réuni à faire glisser de la colle sur une feuille de papier. Le biologiste et son équipe ont alors eux-mêmes développé des surfaces à « effet lotus », dont les applications industrielles commencent
30 à apparaître : une peinture anti-poussière a récemment été présentée lors d'un salon du bâtiment à Paris.

L'objectif est de réaliser des façades restant propres dans les villes. A long terme, voire moyen terme, BARTHLOTT envisage de nombreuses applications, par exemple dans les carrosseries de voitures, revêtements de sol, instruments de cuisine, surfaces
5 sanitaires pour la protection contre les salissures et les bactéries.

Les applications industrielles des découvertes effectuées sur les plantes, mentionnées plus haut, sont
10 en particulier décrites dans le document WO-A-96/04123, qui décrit des objets, notamment transparents, pourvus de surfaces antinettoyantes constituées d'une structure artificielle formées de creux, de dépressions, et de saillies, bosses ou élévations, la distance entre les
15 saillies ou bosses étant de 5 à 20 μm et la hauteur des saillies ou bosses étant de 5 à 100 μm , et les bosses ou saillies étant hydrophobes et insolubles dans l'eau.

Une telle surface est préparée, par exemple, en appliquant de la colle sur une surface, puis en
20 revêtant la colle avec de la poudre de Téflon®.

De même le document WO-A-00/58415 concerne un procédé et un dispositif pour le transport sans perte ou la vidange de liquides hydrophiles dans lequel le dispositif, présente, du côté faisant face au liquide,
25 des élévations et des dépressions, la distance entre les élévations étant de 0,1 à 200 μm et la hauteur des élévations étant de 0,1 à 100 μm et les élévations étant hydrophobes.

Les résultats en matière de propriétés
30 autonettoyantes, antisalissures, antibuée, anticondensation, anti-adhésion des surfaces, telles

que celles préparées dans les brevets cités plus haut ne sont pas complètement satisfaisantes. En particulier, il est difficile d'adapter la nature de la surface à des polluants contaminants, spécifiques, car la morphologie, la structure de la surface n'est pas contrôlée, maîtrisée, en outre, certains types de surfaces ne peuvent être traités, en particulier les surfaces transparentes, sous peine de devenir opaque.

Il existe donc un besoin pour une surface autonettoyante, et/ou antisalissure et/ou anticondensation qui présente d'excellentes propriétés dans toutes les circonstances, vis-à-vis de tous les polluants et contaminants, et/ou vis-à-vis de tous les liquides, et qui puisse, en outre, être fabriquée facilement, et à un faible coût.

Il existe, en outre, un besoin pour une surface, telle que ladite surface puisse conserver son état de propreté sans intervention humaine, à savoir sans nettoyage tout en conservant les propriétés d'usage d'une surface non traitée, ainsi que sa tenue mécanique et sa durée de vie. En d'autres termes, il faut que la surface, tout en étant pourvue de propriétés autonettoyantes, antisalissures et/ou anticondensation conserve toutes les propriétés inhérentes au matériau qui la constitue et ce sur une longue durée.

Le but de la présente invention est, entre autre, de répondre à ce besoin.

Le but de la présente invention est encore de fournir une surface autonettoyante, et/ou antisalissure et/ou anticondensation qui ne présente pas les inconvénients, défauts, limitations et désavantages des

surfaces de l'art antérieur et qui surmonte les problèmes des surfaces de l'art antérieur.

Ce but, et d'autres encore, sont atteints, conformément à l'invention par une surface
5 autonettoyante et/ou antisalissure et/ou anticondensation constituée par une surface sur laquelle sont rapportées et/ou greffées des protubérances longilignes de petite taille.

Par longiligne, on entend généralement que la
10 dimension principale desdites protubérances est nettement plus importante, par exemple de 1,5 à 1 000 fois, que l'autre ou les autres de leurs dimensions, telles que le diamètre.

Par de petite taille, on entend que lesdites
15 protubérances ont généralement une longueur de 1 à quelques nm, par exemple 10 nm, jusqu'à quelques centaines de μm , par exemple 100 à 1 000 μm .

Généralement, lesdites protubérances longilignes ont la forme de brins, filaments, fils, cils ou
20 pointes.

Il est tout d'abord à noter que la surface selon l'invention se distingue fondamentalement des surfaces de l'art antérieur, en ce que les protubérances, dont est pourvue la surface, sont spécifiquement des
25 protubérances longilignes et, en outre, des protubérances de petite taille alors que dans l'art antérieur, il s'agit plutôt d'élévations, bosses, saillies dont la forme n'est pas clairement définie, mais qui en aucun cas ne peuvent être décrites comme
30 étant longilignes.

La forme spécifique des protubérances selon l'invention permet d'obtenir des propriétés autonettoyantes, antisalissures, anticondensation, antibuée, qui sont excellentes vis-à-vis de tout polluant, contaminant, ou liquide et égales, voire supérieures, à celles des surfaces analogues de l'art antérieur.

De plus, du fait de la forme spécifique des protubérances et de leur caractère rapporté, par exemple greffé, les surfaces obtenues ont des propriétés parfaitement maîtrisées, contrôlées.

Par « rapporté », on entend généralement que la surface et les protubérances ne sont pas obtenues simultanément lors du même procédé.

En outre, les propriétés fonctionnelles, c'est-à-dire les propriétés inhérentes au matériau constituant la surface, indépendamment des protubérances, sont conservées, ne sont absolument pas affectées par le fait que des protubérances soient rapportées, greffées sur cette surface. En d'autres termes, les propriétés du matériau de la surface ne sont absolument pas affectées, même sur une longue durée, par les protubérances longilignes, de petite taille selon l'invention.

En particulier, la surface selon l'invention, munie de protubérances rapportées, conserve les propriétés d'usage de la même surface, mais non traitées, non pourvues de protubérances et la tenue mécanique et la durée de vie sont conservées.

Selon l'invention, les protubérances longilignes, par exemple, les petits cils peuvent être hydrophobes,

en particulier à leur extrémité et/ou sur toute leur longueur pour obtenir alors un effet autonettoyant et/ou antisalissure, ou hydrophiles pour obtenir un effet anticondensation et/ou antibuée.

5 L'invention va maintenant être décrite plus en détails dans la description qui suit, donnée à titre illustratif et non limitatif, en référence aux dessins joints, dans lesquels :

- 10 - la figure 1 représente l'élimination des polluants depuis une surface de l'invention (étapes A, B, C) ;
- la figure 2 montre le comportement d'une surface sans protubérances longilignes ou cils, lors d'une tentative pour éliminer ces mêmes
15 polluants.

On a représenté sur la figure 1, le mécanisme par lequel la surface (1) selon l'invention, munie de protubérances longilignes (2), possède des propriétés autonettoyantes et antisalissures améliorées par
20 rapport à la même surface (1) non munie de protubérances, représentée sur la figure 2.

Dans le cas d'une surface autonettoyante et/ou antisalissure selon l'invention, le caractère autonettoyant d'une telle surface est obtenu par
25 réduction de la surface de contact entre ladite surface et l'eau, la poussière, ou autres contaminants, polluants, et par le caractère hydrophobe de l'extrémité des protubérances longilignes, telles que des brins.

30 Les polluants, contaminants, ou gouttes de liquide (3) ne peuvent se fixer que sur l'extrémité des

protubérances, telles que des brins (2) qui forment une barrière avec la surface sous-jacente (1).

Les polluants (3) sont entraînés par les gouttes d'eau (4) ou autres liquides qui restent sous une forme
5 presque parfaitement sphérique (4) et s'écoulent très rapidement par gravité avec un mouvement de rotation.

Ce mouvement de rotation des gouttes (4) décolle les poussières (3) rencontrées au sommet des protubérances longilignes (2), par exemple des petits
10 cils,...

Au contraire, lorsque la surface n'est pas pourvue de protubérances longilignes selon l'invention (figure 2), les polluants (3) se fixent directement sur la surface (1) et y sont fortement liés et ils ne peuvent
15 être entraînés par les gouttes d'eau (4) qui ont une forme écrasée et s'écoulent très lentement. La surface (1) reste donc contaminée, polluée.

Les protubérances longilignes de l'invention, telles que des cils, peuvent être constituées d'un polymère organique, par exemple de brins de polymères
20 organiques.

Ces polymères organiques peuvent être, par exemple, des polyoléfines, des polycarbonates,...

Les protubérances longilignes peuvent aussi être
25 constituées, par exemple de filaments, de composés inorganiques, par exemple des fibres de verre, gainées de substances organiques, par exemple de paraffine.

Dans les deux cas, l'extrémité des protubérances longilignes, par exemple brins ou filaments,
30 constitués, par exemple de chaînes macromoléculaires,

peut être fonctionnalisée, de façon à obtenir le comportement amphiphile choisi.

Ainsi, dans le cas où un comportement hydrophobe est souhaité, on procèdera, par exemple, à une hydroxylation et on obtiendra un effet antibuée, et dans le cas où un comportement hydrophobe est souhaité, on procèdera au greffage de groupements, tels que des groupements siloxanes pour obtenir un effet autonettoyant et/ou antisalissure.

10 De manière avantageuse, selon l'invention, les protubérances longilignes sont greffées, et/ou rapportées de manière régiosélective. C'est-à-dire que les protubérances sont réparties sur la surface de manière précise, définie, et que la surface présente
15 donc globalement une morphologie définie, précise.

L'efficacité de la surface selon l'invention se trouve renforcée.

Les protubérances sont rapportées, greffées de préférence, selon un motif, un réseau, défini, sur la
20 surface.

Ce motif peut être choisi, par exemple, parmi les motifs, réseaux, en damier.

Avantageusement, l'espacement entre les protubérances et/ou leur longueur est choisie en
25 fonction de la taille des polluants, contaminants, ou liquides à éliminer, à éloigner de ladite surface.

Cet espacement pourra varier généralement de quelques nanomètres à quelques centaines de micromètres. On parlera alors, par exemple de nanocils
30 ou de microcils. La régiosélectivité des protubérances de la surface selon l'invention permet d'adapter

exactement la surface aux polluants à éliminer, à repousser et à obtenir une efficacité parfaite pour chaque polluant particulier. En d'autres termes, la régiosélectivité assure une adaptation précise de la morphologie aux polluants visés.

Les protubérances peuvent être transparentes ou bien non transparentes ; par « transparentes », on entend généralement transparentes à la lumière visible.

La surface elle-même (c'est-à-dire indépendamment des protubérances) peut être en un matériau quelconque, mais selon l'invention, il s'est avéré que les protubérances longilignes greffées, rapportées conservaient leur transparence aux matériaux transparents, et, de ce fait, le matériau est de préférence un matériau transparent, tel que le verre, organique ou minéral.

En d'autres termes, la surface selon l'invention est de préférence une surface transparente (par « transparente », on entend généralement transparente à la lumière visible) sur laquelle sont rapportées et/ou greffées des protubérances qui sont transparentes ou non transparentes.

La surface se trouve ainsi pourvue de propriétés autonettoyantes et/ou antisalissures et/ou anticondensation et sa transparence n'est pas modifiée, affectée par les protubérances que celles-ci soient transparentes ou non transparentes. Il est étonnant que la transparence de la surface, pourvue des propriétés énumérées ci-dessus, ne soit en rien affectée par des protubérances, même si celles-ci ne sont pas transparentes.

Ce matériau peut également être choisi parmi les métaux, tels que l'acier inoxydable, l'aluminium, les plastiques, la céramique, etc..

Enfin, en fonction du procédé de préparation, la surface selon l'invention présentera, de manière
5 avantageuse des plots ou pointes métalliques, sur lesquels sont rapportées, et/ou greffées, les protubérances longilignes.

Avantageusement, lesdits plots ou pointes sont
10 disposés selon un motif ou réseau défini.

L'invention concerne également un procédé de préparation d'une surface autonettoyante et/ou antisalissure et/ou anticondensation, dans lequel :

- on réalise sur une surface des plots ou pointes
15 métalliques ;
- on fonctionnalise la surface du métal constituant les plots ;
- on rapporte, et/ou greffe, des protubérances longilignes sur lesdits plots fonctionnalisés ;
- 20 - on fonctionnalise l'extrémité desdites protubérances, de façon à obtenir le comportement amphiphile voulu.

Avantageusement, lesdits plots métalliques sont réalisés suivant un motif ou réseau défini, par exemple
25 un damier.

Lesdits réseaux ou motifs plots métalliques peuvent être réalisés par dépôt sous vide d'un métal généralement choisi parmi l'aluminium, l'or, le niobium, etc., au travers d'un masque pourvu de
30 perforations, ou par lithogravure.

Ce masque est généralement un masque constitué d'une feuille métallique très fine, dans laquelle est réalisé un réseau ou motif défini de perforations correspondant au motif ou réseau de plots ou pointes
5 métalliques que l'on souhaite réaliser sur la surface.

L'invention concerne, en outre, un objet, pièce, dispositif, installation, ou élément comprenant au moins une surface selon l'invention, telle que définie
ci-dessus.

10 L'objet peut comprendre plusieurs surfaces dont chacune peut avoir des propriétés différentes. Par exemple, l'objet peut être plan, tel qu'une vitre, et peut avoir une face hydrophobe, autonettoyante et l'autre face hydrophile, antibuée.

15 L'invention trouve son application dans de nombreux domaines de l'industrie et, de ce fait, de tels objets seront choisis par exemple parmi :

- vitrage autonettoyants pour immeubles ;
- verres de lunettes autonettoyants ;
- 20 - vitrages automobiles qui comportent alors une face intérieure antibuée et une face extérieure autonettoyante ;
- cockpits d'avions autonettoyants ;
- capteurs et instruments de mesures
25 antisalissures tels que tubes de Pitot, sondes de température, etc. : la fiabilité des mesures dans le temps de ces appareils est améliorée ;
- surfaces sanitaires, par exemple éviers, douches, toilettes, etc., autonettoyantes ;
- 30 - panneaux solaires autonettoyants ;
- blocs optiques des systèmes d'éclairage ;

- antennes autonettoyantes, par exemple, radar, radio, TV-satellite ;
- ouvrages métalliques décoratifs autonettoyants ;
- surfaces industrielles antisalissures, par exemple d'abattoirs, boucheries, charcuteries, hôpitaux, cuisines, pour lesquelles les normes d'hygiène antibactériennes sont draconiennes ;
- ailes d'avions antisalissures et antigivrage ;
- parois intérieures de bouteilles et conteneurs permettant la récupération de 100 % du contenu ;
- ustensiles de cuisine : casseroles, pôeles, couverts, etc.

Dans tous les cas, grâce aux surfaces de l'invention, on obtient une réduction des coûts, du fait du nombre réduit d'opérations de nettoyage, et réduction des émissions polluantes, grâce au faible volume des effluents de nettoyage.

On décrit, dans ce qui suit, un mode de réalisation de l'invention, dans lequel on réalise le traitement, par exemple, d'un vitrage simple, sans revêtement métallique, dans lequel on élabore in-situ de petits cils.

La première étape ou étape de « patterning » consiste à réaliser un motif de plots métalliques fonctionnalisés sur la surface, par exemple, du verre.

Autrement dit, l'objectif est de réaliser sur le verre et de façon régiosélective des sites conducteurs qui vont permettre de réaliser le greffage local de petits cils par électropolymérisation in-situ.

Un des procédés possibles pour cela est de réaliser un dépôt sous vide d'un métal, par exemple l'aluminium ou au travers d'un masque.

5 Ce masque est constitué, par exemple, d'une feuille métallique très fine. De préférence sur cette feuille métallique est réalisée un réseau bien défini de microperforations, par exemple au laser, de diamètre également bien défini.

10 On obtient alors sur la surface, par exemple en verre ou autre, après l'opération de dépôt sous vide et le retrait du masque, un réseau parfaitement défini de plots métalliques.

Le même réseau peut être obtenu par lithogravure.

15 On réalise ensuite un traitement pour fonctionnaliser lesdits plots métalliques.

Ce traitement est généralement un traitement en milieu aqueux pour former sur les plots des groupements hydroxyles.

20 La deuxième étape du procédé est une étape dite de greffage.

Dans cette étape, on greffe, on rapporte, les protubérances longilignes selon l'invention sur les plots métalliques fonctionnalisés, par exemple hydroxylés, réalisés lors de l'étape précédente.

25 Ce greffage, cette synthèse sur les plots fonctionnalisés, se fait, par exemple, par un procédé d'électropolymérisation ou par un procédé de polymérisation chimique, en particulier dans le cas où les protubérances, les cils sont constitués de brins de polymères organiques.

30

La synthèse s'effectue directement par réactions chimiques et électrochimiques sur les sites hydroxylés. Une fois atteinte la longueur visée des protubérances, par exemple brins polymères, l'extrémité des
5 protubérances, par exemple chaînes macromoléculaires, est fonctionnalisée de façon à obtenir le comportement amphiphile choisi : par exemple, par hydroxylation, pour obtenir une surface hydrophile et par greffage de groupements hydrophobes, tels que des groupements
10 siloxanes, pour obtenir une surface hydrophobe, autonettoyante.

REVENDICATIONS

1. Surface autonettoyante et/ou antisalissure et/ou anticondensation, constituée par une surface sur laquelle sont rapportées, et/ou greffées, des protubérances longilignes de petite taille.

2. Surface selon la revendication 1, dans laquelle la longueur des protubérances est de quelques nm à quelques centaines de μm .

3. Surface selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle lesdites protubérances ont la forme de brins, filaments, cils, fils, ou pointes.

4. Surface selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les protubérances sont hydrophobes.

5. Surface selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle les protubérances sont hydrophiles.

6. Surface selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle lesdites protubérances sont constituées d'un polymère organique.

7. Surface selon la revendication 6, dans laquelle l'extrémité desdites protubérances en polymère est fonctionnalisée.

8. Surface selon la revendication 7, dans laquelle l'extrémité desdites protubérances est pourvue de propriétés hydrophiles, moyennant quoi la surface est une surface antibuée.

9. Surface selon la revendication 7, dans laquelle l'extrémité desdits brins est pourvue de propriétés

hydrophobes, moyennant quoi, la surface est une surface autonettoyante.

10. Surface selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les
5 protubérances sont rapportées, et/ou greffées, de manière régiosélective.

11. Surface selon la revendication 10, dans laquelle les protubérances sont rapportées selon un motif ou réseau défini.

10 12. Surface selon la revendication 11, dans laquelle ledit motif ou réseau est un damier.

13. Surface selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, dans laquelle l'espacement entre les protubérances et/ou la longueur des
15 protubérances est choisie en fonction de la taille des polluants, contaminants, ou liquides à éliminer, à éloigner de ladite surface.

14. Surface selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans laquelle l'espacement entre
20 les protubérances est de quelques nm à quelques centaines de μm .

15. Surface selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la surface est en un matériau choisi parmi le verre, les métaux,
25 les matières plastiques, et la céramique.

16. Surface selon l'une quelconque des revendications précédentes, qui est pourvue de plots, pointes métalliques sur lesquels sont rapportées, et/ou greffées, les protubérances longilignes.

17. Surface selon la revendication 16, dans laquelle les plots ou pointes sont disposés suivant un motif ou réseau défini.

18. Procédé de préparation d'une surface
5 autonettoyante et/ou antisalissure et/ou anticondensation, dans lequel :

- on réalise sur une surface des plots ou pointes métalliques ;
- on fonctionnalise la surface du métal
10 constituant les plots ;
- on rapporte, et/ou greffe, des protubérances longilignes sur lesdits plots fonctionnalisés ;
- on fonctionnalise l'extrémité desdites
15 protubérances, de façon à obtenir le comportement amphiphile voulu.

19. Procédé selon la revendication 18, dans lequel les plots ou pointes métalliques sont réalisés suivant un motif ou réseau défini, par exemple un damier.

20. Procédé selon l'une quelconque des
20 revendications 18 et 19, dans lequel les plots ou pointes sont réalisés par dépôt sous vide d'un métal au travers d'un masque pourvu de perforations.

21. Procédé selon la revendication 20, dans lequel les perforations du masque sont réalisées suivant un
25 réseau ou motif précis correspondant à un motif ou réseau de plots ou pointes métalliques que l'on souhaite réaliser sur la surface.

22. Procédé selon la revendication 18, dans lequel les plots ou pointes sont réalisés par lithogravure.

23. Procédé selon la revendication 18, dans lequel les plots sont fonctionnalisés en milieu aqueux pour former sur les plots des groupements hydroxyles.

24. Procédé selon la revendication 18, dans lequel
5 les protubérances longilignes sont greffées par polymérisation chimique ou par électropolymérisation.

25. Procédé selon la revendication 18, dans lequel l'extrémité des protubérances est fonctionnalisée par hydroxylation pour obtenir une surface hydrophile.

10 26. Procédé selon la revendication 18, dans lequel l'extrémité des protubérances est fonctionnalisée par greffage de groupements hydrophobes.

27. Objet, pièce, dispositif, installation ou élément comprenant au moins une surface selon l'une
15 quelconque des revendications 1 à 17.

28. Objet selon la revendication 27, comprenant plusieurs surfaces selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, dont chacune a des propriétés différentes.

20 29. Objet selon la revendication 28, telle qu'une vitre, qui est plan, et dont une face est autonettoyante hydrophobe et l'autre face hydrophile, antibuée.

1 / 1

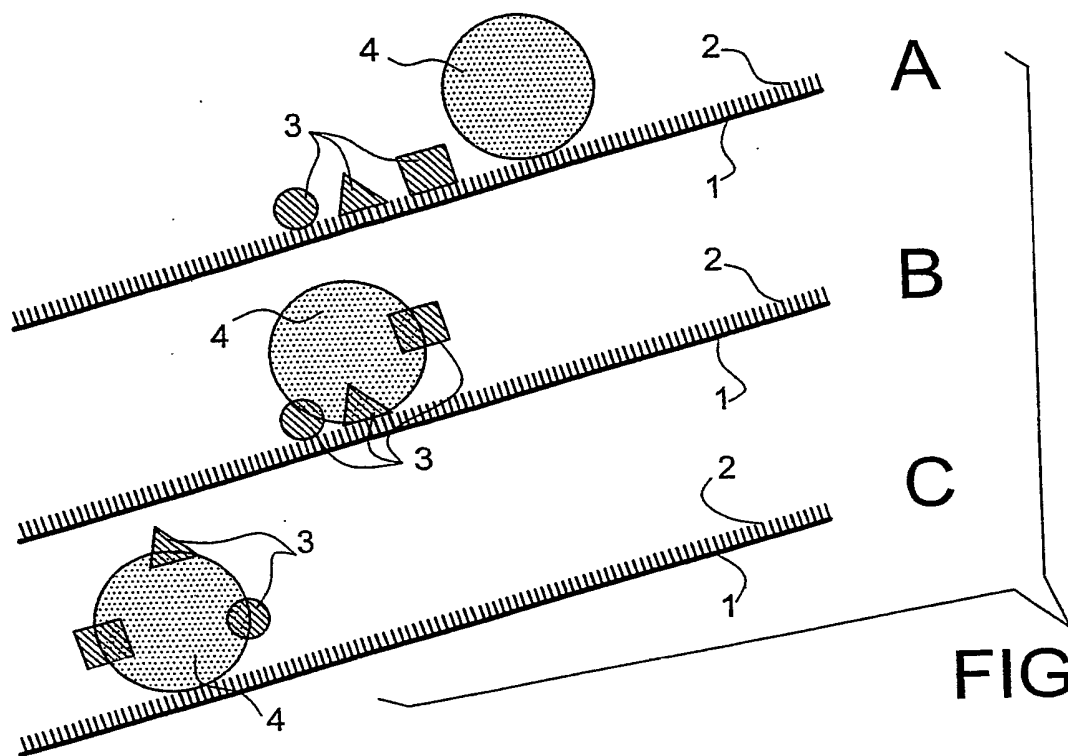


FIG. 1

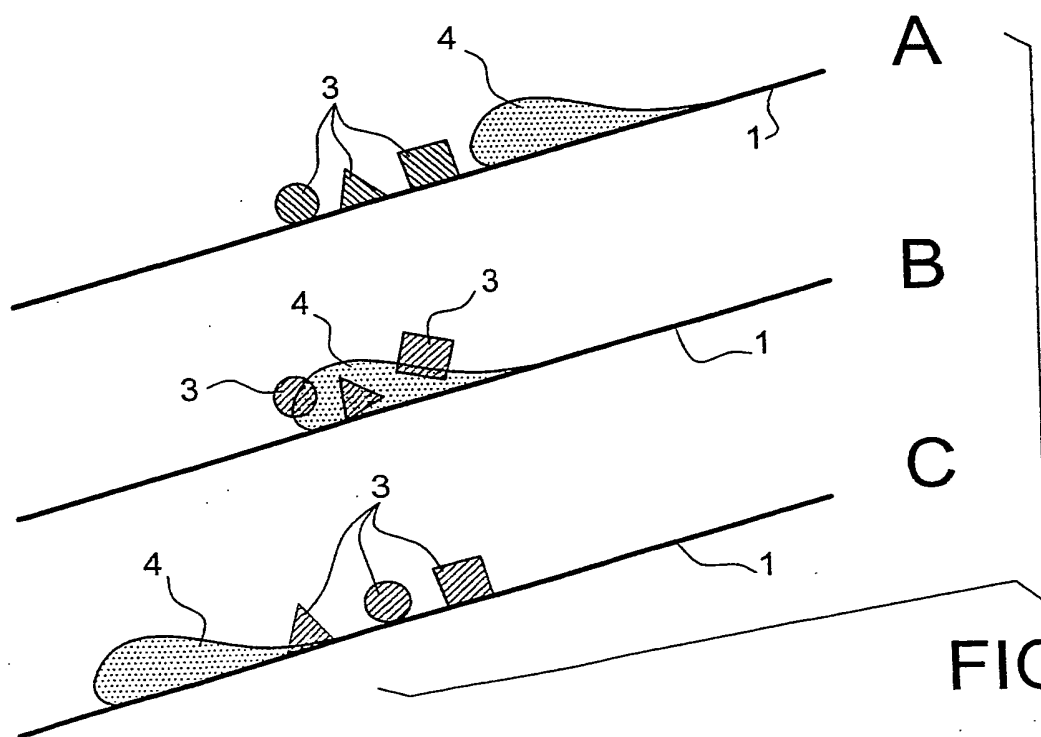


FIG. 2

International Application No
PCT/FR 02/03090

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B05D C09D B82B C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 674 592 A (CLARK JOHN C ET AL) 7 October 1997 (1997-10-07) column 4, line 40 - line 43 examples claims figures 2A,2B	1-9,14, 15,27
X	WO 96 04123 A (BARTHOLOTT WILHELM) 15 February 1996 (1996-02-15) cited in the application claims 1,4	1-4,6,9, 14,15,27
X	WO 00 34651 A (WOBLEN ALOYS) 15 June 2000 (2000-06-15) claims 3,5 figure 2	1-4,6,9, 14,15,27

X Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

Date of mailing of the international search report

17 December 2002

02/01/2003

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Slembrouck, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte Application No
PCT/FR 02/03090

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 00 58415 A (BARTHLOTT WILHELM ;NEINHUIS CHRISTOPH (DE)) 5 October 2000 (2000-10-05) cited in the application claim 1</p> <p>-----</p>	1,2,4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/03090

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5674592	A	07-10-1997	AU 5373996 A	21-11-1996
			CA 2216378 A1	07-11-1996
			CN 1183739 A	03-06-1998
			DE 69604915 D1	02-12-1999
			DE 69604915 T2	18-05-2000
			EP 0825901 A1	04-03-1998
			JP 11504281 T	20-04-1999
			WO 9634697 A1	07-11-1996
WO 9604123	A	15-02-1996	AT 174837 T	15-01-1999
			AU 3165595 A	04-03-1996
			CZ 9700245 A3	14-05-1997
			DE 59504640 D1	04-02-1999
			DK 772514 T3	23-08-1999
			WO 9604123 A1	15-02-1996
			EP 0772514 A1	14-05-1997
			ES 2128071 T3	01-05-1999
			HU 75807 A2	28-05-1997
			JP 10507695 T	28-07-1998
			PL 318260 A1	26-05-1997
WO 0034651	A	15-06-2000	DE 29822003 U1	01-04-1999
			DE 19929386 A1	21-06-2000
			DE 19947211 A1	12-04-2001
			DE 19951346 A1	03-05-2001
			AU 1974300 A	26-06-2000
			BG 105542 A	31-01-2002
			BR 9916091 A	04-09-2001
			CN 1329696 T	02-01-2002
			CZ 20011811 A3	12-12-2001
			DE 29923485 U1	07-12-2000
			EE 200100306 A	15-08-2002
			WO 0034651 A1	15-06-2000
			EP 1141543 A1	10-10-2001
			HU 0104638 A2	28-03-2002
			JP 2002531771 T	24-09-2002
			NO 20012828 A	08-06-2001
			PL 349338 A1	15-07-2002
			SK 7722001 A3	03-12-2001
			TR 200101479 T2	21-12-2001
WO 0058415	A	05-10-2000	DE 19913601 C1	10-08-2000
			AU 3813200 A	16-10-2000
			WO 0058415 A1	05-10-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De l'Organisation internationale No
PCT/FR 02/03090

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 B05D5/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 B05D C09D B82B C09K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 674 592 A (CLARK JOHN C ET AL) 7 octobre 1997 (1997-10-07) colonne 4, ligne 40 - ligne 43 exemples revendications figures 2A, 2B	1-9, 14, 15, 27
X	WO 96 04123 A (BARTHLOTT WILHELM) 15 février 1996 (1996-02-15) cité dans la demande revendications 1, 4	1-4, 6, 9, 14, 15, 27
X	WO 00 34651 A (WOBLEN ALOYS) 15 juin 2000 (2000-06-15) revendications 3, 5 figure 2	1-4, 6, 9, 14, 15, 27

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 décembre 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

02/01/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Stembrouck, I

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den ² internationale No

PCT/FR 02/03090

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>WO 00 58415 A (BARTHLOTT WILHELM ; NEINHUIS CHRISTOPH (DE)) 5 octobre 2000 (2000-10-05) cité dans la demande revendication 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,2,4

Formulaire PCT/ISA/210 (suite de la deuxième feuille) (juillet 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs

mbres de familles de brevets

Der mationale No

PCT/FR 02/03090

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5674592	A	07-10-1997	AU 5373996 A	21-11-1996
			CA 2216378 A1	07-11-1996
			CN 1183739 A	03-06-1998
			DE 69604915 D1	02-12-1999
			DE 69604915 T2	18-05-2000
			EP 0825901 A1	04-03-1998
			JP 11504281 T	20-04-1999
			WO 9634697 A1	07-11-1996
WO 9604123	A	15-02-1996	AT 174837 T	15-01-1999
			AU 3165595 A	04-03-1996
			CZ 9700245 A3	14-05-1997
			DE 59504640 D1	04-02-1999
			DK 772514 T3	23-08-1999
			WO 9604123 A1	15-02-1996
			EP 0772514 A1	14-05-1997
			ES 2128071 T3	01-05-1999
			HU 75807 A2	28-05-1997
			JP 10507695 T	28-07-1998
			PL 318260 A1	26-05-1997
WO 0034651	A	15-06-2000	DE 29822003 U1	01-04-1999
			DE 19929386 A1	21-06-2000
			DE 19947211 A1	12-04-2001
			DE 19951346 A1	03-05-2001
			AU 1974300 A	26-06-2000
			BG 105542 A	31-01-2002
			BR 9916091 A	04-09-2001
			CN 1329696 T	02-01-2002
			CZ 20011811 A3	12-12-2001
			DE 29923485 U1	07-12-2000
			EE 200100306 A	15-08-2002
			WO 0034651 A1	15-06-2000
			EP 1141543 A1	10-10-2001
			HU 0104638 A2	28-03-2002
			JP 2002531771 T	24-09-2002
			NO 20012828 A	08-06-2001
			PL 349338 A1	15-07-2002
			SK 7722001 A3	03-12-2001
			TR 200101479 T2	21-12-2001
WO 0058415	A	05-10-2000	DE 19913601 C1	10-08-2000
			AU 3813200 A	16-10-2000
			WO 0058415 A1	05-10-2000